

## Method for covering nano calcium carbonate on heavy mass calcium carbonate surface

Publication number: CN1371947 (A)

Publication date: 2002-10-02

Inventor(s): GAI GUOSHENG [CN], LIU LIREN [CN], FAN SHIMIN [CN] +

Applicant(s): GAI GUOSHENG [CN] +

Classification:


- international: C09C3/06; C09C3/06; (IPC1-7): C09C3/06

- European:

Application number: CN20011004494 20010227

Priority number(s): CN20011004494 20010227

Also published as:

 CN1208399 (C)

### Abstract of CN 1371947 (A)

The method for preparing nano calcium carbonate-heavy calcium carbonate composition nano material combines advantages of physical method and chemical method, and is characterized by that on the surface of heavy calcium carbonate made up by physical method a layer of nano calcium carbonate granules is deposited by means of chemical method. Said invented composite nano material can be extensively used in the fields of paper-making industry, plastics, rubber and paint industries.

.....  
Data supplied from the *espacenet* database — Worldwide

The inventive process for the production of nano calcium carbonate-heavy calcium carbonate composite particles is carried out as follows: A given amount of heavy calcium carbonate and 0.01-3% of chelating agent are added into 1-20% calcium hydroxide solution; the mixture is stirred to prepare a suspension, with the stirring speed set at 1,000-3,000rpm and solution temperature set at 0-60°C; 10-80wt% of carbon dioxide is introduced in the suspension for carbonization of calcium hydroxide, with the result that nano calcium carbonate produced by reaction of calcium hydroxide with carbon dioxide nucleates and forms on the heavy calcium carbonate surface within a given time; and filtration, drying, and dispersing are carried out to produce nano calcium carbonate-heavy calcium carbonate composite particles. The nano calcium carbonate has an average particle diameter of 10-80nm and has coverage of 80% or more. The inventive method can be similarly applicable for coverage of other types of particles with nano calcium carbonate; for example, the method can be applicable for coverage of mineral powders such as micronized wollastonite, talc, etc.

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01104494.2

[43] 公开日 2002 年 10 月 2 日

[11] 公开号 CN 1371947A

<p>[22] 申请日 2001.2.27 [21] 申请号 01104494.2</p> <p>[71] 申请人 盖国胜</p> <p>地址 100085 北京市海淀区上地东里二区 11 号楼 3 门 501</p> <p>[72] 发明人 盖国胜 刘利人 樊世民</p>	<p>权利要求书 1 页 说明书 2 页 附图页数 0 页</p>
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------

[54] 发明名称 一种重质碳酸钙表面包覆纳米碳酸钙的方法

[57] 摘要

本发明是一种制备纳米碳酸钙 - 重质碳酸钙复合纳米材料的新方法。该方法结合物理法和化学法制备颗粒这两种方法的优点,对物理法制得的重质碳酸钙表面用化学法沉积纳米碳酸钙颗粒,从而制得复合纳米碳酸钙 - 重质碳酸钙颗粒。这种复合颗粒既保存了重质碳酸钙颗粒的形态可以保持填料的添加量较大以减低成本,同时其表面又被纳米的轻质碳酸钙所改性,具有较低强度从而降低魔损。而且重质碳酸钙的表面被纳米轻质碳酸钙包覆后作为填料 在应用中具有高的白度及良好的分散性。因此这种复合颗粒是一种在造纸、塑料、橡胶、涂料等领域具有巨大应用前景的新型材料。

ISSN 1008-4274

## 权 利 要 求 书

1. 一种制备纳米碳酸钙—重质碳酸钙复合纳米材料的新方法，其特征是结合物理法和化学法两种制粉方法的优点，制得优良特性的复合颗粒。其基本特征为：
  - ① 采用机械物理方法制得重质碳酸钙，粒径在微米级或以上级；
  - ② 配得一定浓度的氢氧化钙溶液，将重质碳酸钙和添加剂加入其中，在搅拌力作用下制得悬浮液；
  - ③ 往悬浮液中通入一定质量分数的二氧化碳，对氢氧化钙进行碳化一定时间；
  - ④ 对溶液过滤、干燥、分散即可得纳米碳酸钙—重质碳酸钙复合颗粒。
2. 按照权利要求 1 所述方法，氢氧化钙溶液浓度为 1~20%，重质碳酸钙平均粒径在微米以上级。
3. 按照权利要求 1 所述方法，搅拌速度在 1000~3000rpm 范围内。
4. 按照权利要求 1 所述方法，添加剂为有机磷酸盐和螯合剂，添加量在 0.01~3% 范围内，添加时间在碳化反应开始时。
5. 按照权利要求 1 所述方法，二氧化碳质量分数为 10~80%，反应温度控制在 0~60℃。
6. 按照权利要求 1 所述方法，同样可以制备其它微米颗粒表面包覆纳米碳酸钙颗粒的复合材料，如纳米碳酸钙—硅灰石复合颗粒、纳米碳酸钙—滑石复合颗粒等。

## 一种重质碳酸钙表面包覆纳米碳酸钙的方法

本发明是一种制备纳米碳酸钙—重质碳酸钙复合纳米材料的新方法。

颗粒的制备方法主要有物理和化学两种。物理即机械方法制备的颗粒成本低，颗粒的平均粒径较大；化学法制备的颗粒成本高，粒径较小。物理法制备的重质碳酸钙允许有更高的加填量，由此可以提高经济效益；颗粒的形态有利于纤维的结合，有利于纸页的强度；纸机的运行性较好，因为阻留的水分较少，滤水性较好；对施胶的影响较小。但是，白度和不透明度低于同等加填量的轻质碳酸钙；泥浆状的重质碳酸钙运到用户途中要加分散剂，以防止颗粒沉降，因此增加了成本；天然重质碳酸钙的硬度较大，粒子的形态使得磨损数较大，对网部、纸机部件有较大的磨损。化学法制备的轻质碳酸钙能使纸页产生高的不透明度、白度和松厚度；在抄造过程中磨损数低，减轻对设备的磨损；表面电荷的电势高，这样有利于颗粒在纸页中的分布。可是，轻质碳酸钙颗粒的比表面积大，降低了施胶效率；颗粒间有小的间隙影响了纤维之间的结合，由此降低了纸页的强度；轻质碳酸钙比重质碳酸钙阻留了更多的水分，这意味着纸机的车速要降低；当轻质碳酸钙加填量超过 15% 时会产生大量生产性问题。

本发明的目的就是综合两种方法生产的颗粒的优缺点，扬长避短，探索一条制备纳米碳酸钙—重质碳酸钙复合颗粒的方法。这种复合颗粒既保存了重质碳酸钙颗粒的形态可以保持填料的添加量较大以减低成本，同时其表面又被纳米的轻质碳酸钙所改性，具有较低强度从而降低磨损。而且重质碳酸钙的表面被纳米轻质碳酸钙包覆后作为填料在应用中具有高的白度及良好的分散性。因此这种复合颗粒是一种具有巨大应用前景的新型材料。

本发明中的纳米碳酸钙—重质碳酸钙复合颗粒的制备是在一定浓度的氢氧化钙溶液中，加入一定量的重质碳酸钙及特定的添加剂，在搅拌力作用下配成悬浮液。然后通入二氧化碳，对氢氧化钙进行碳化。在一定的时间内氢氧化钙和二氧化碳反应生成的纳米碳酸钙在重质碳酸钙表面形核、长大。接着过滤、干燥、分散即可得到纳米碳酸钙—重质碳酸钙复合颗粒。

本发明中的纳米碳酸钙—重质碳酸钙复合颗粒的制备过程中可控制的因素有：①氢氧化钙的浓度；②二氧化碳的质量分数；③添加剂的种类、数量和添加时间。从化学反应速率和碳酸钙成核机理角度考虑，又存在两个可控因素：④搅拌速率；⑤反应温度。另外重质碳酸钙的平均粒径也是一个重要因素。

本发明中的纳米碳酸钙—重质碳酸钙复合颗粒的制备过程中氢氧化钙的浓度可为 1~20%。氢氧化钙的浓度越低，碳化得到的纳米碳酸钙颗粒粒径越小。但是，浓度越低，动力消耗越高，所需的设备容器体积增大。重质碳酸钙为微米级，根据不同应用背景粒径参差不一。二氧化碳的质量分数为 10~80%，而且随着二氧化碳含量的增加，碳化生成的碳酸钙颗粒粒径增大。搅拌速率为 1000~3000rpm，在其它条件不变的前提下，随着转速的提高，碳化生成的碳酸钙粒径变小。添加剂的量为 0.01~3%，添加剂加入量增加，所得产品粒径减小，当减小到一定程度时，粒径将随添加剂用量的增加而增大。一般的反应开始时加入添加剂得到的碳酸钙颗粒粒径最小，反应过程中加入添加剂的时间越迟，生成的碳酸钙颗粒粒径越大。添加剂种类可选有机多磷酸盐、螯合剂。反应温度可控制在 0~60℃。

本发明中的纳米碳酸钙—重质碳酸钙复合颗粒的制备是在 1~20% 氢氧化钙溶液中，加入

## 说明书

一定量的重质碳酸钙及 0.01~3%的有机多磷酸盐添加剂，在搅拌力作用下配成悬浮液，搅拌速度为 1500~3000rpm，溶液温度控制在 0~30℃。然后通入质量分数为 10~50%的二氧化碳，对氢氧化钙进行碳化。在一定的时间内氢氧化钙和二氧化碳反应生成的纳米碳酸钙在重质碳酸钙表面形核、长大。接着过滤、干燥、分散即可得到纳米碳酸钙—重质碳酸钙复合颗粒，纳米碳酸钙的平均粒径为 10~50nm，包覆率 80%以上。

本发明中的纳米碳酸钙—重质碳酸钙复合颗粒的制备是在 1~20%氢氧化钙溶液中，加入一定量的重质碳酸钙及 0.01~3%的螯合剂添加剂，在搅拌力作用下配成悬浮液，搅拌速度为 1000~3000rpm，溶液温度控制在 0~60℃。然后通入质量分数为 10~80%的二氧化碳，对氢氧化钙进行碳化。在一定的时间内氢氧化钙和二氧化碳反应生成的纳米碳酸钙在重质碳酸钙表面形核、长大。接着过滤、干燥、分散即可得到纳米碳酸钙—重质碳酸钙复合颗粒，纳米碳酸钙的平均粒径为 10~80nm，包覆率 80%以上。

本发明的方法同样可以应用于其它颗粒的表面包覆纳米碳酸钙颗粒。例如微米硅灰石、滑石等矿物粉。

## 实例一：

采用 2000g 机械粉碎重质碳酸钙颗粒，平均粒径 5  $\mu$ m。加入 5000ml，8%氢氧化钙溶液中，搅拌速度为 2500rpm，再加入 5g 有机多磷酸盐添加剂，溶液温度控制在 10℃。然后通入二氧化碳，其质量分数为 30%，当 Ph 值达 8 时停止通气。再过滤、干燥、分散得纳米碳酸钙—重质碳酸钙复合颗粒，纳米碳酸钙平均粒径为 40nm。

## 实例二：

采用 2000g 机械粉碎重质碳酸钙颗粒，平均粒径 10  $\mu$ m。加入 5000ml，15%氢氧化钙溶液中，搅拌速度为 2400rpm，再加入 10g 有机多磷酸盐添加剂，溶液温度控制在 25℃。然后通入二氧化碳，其质量分数为 50%，当 Ph 值达 8 时停止通气。再过滤、干燥、分散得纳米碳酸钙—重质碳酸钙复合颗粒，纳米碳酸钙平均粒径为 50nm。